

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-192655
(P2001-192655A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 K 11/80	C P P	C 0 9 K 11/80	C P P
C 0 1 F 17/00		C 0 1 F 17/00	B
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	B
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C
			N
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-329130(P2000-329130)
(22) 出願日 平成12年10月27日(2000.10.27)
(31) 優先権主張番号 1 9 9 5 1 7 9 0 . 8
(32) 優先日 平成11年10月27日(1999.10.27)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390009472
パテントートロイハントーゲゼルシャフト
フュール エレクトリツシエ グリユー
ラムベン ミット ベシユレンクテル ハ
フツング
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ヘラブル
ンネル ストラーセ 1
(72) 発明者 アンドリース エレンス
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ホーフア
ンガーシュトラーセ 133
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光源用の発光物質及び該発光物質を含む光源

(57) 【要約】

【課題】 光源用の発光物質及び該発光物質を含む光源。

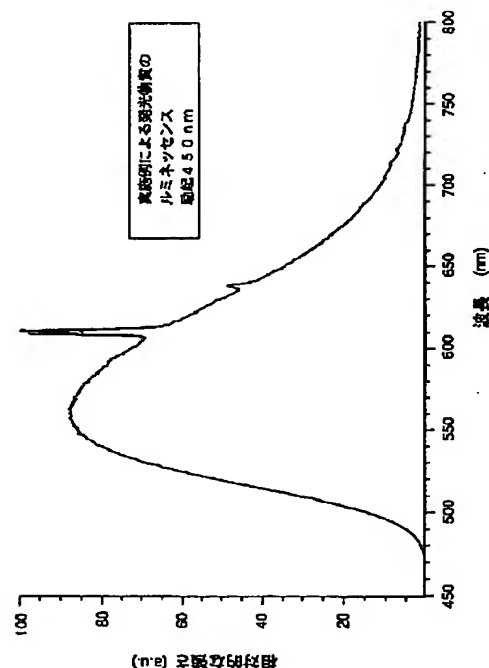
【解決手段】 本発明による発光物質は、以下の組成：
(SE_{1-x-y}, Pr, Ce_y), (Al, Ga), O_{1-z};
[式中、SEは、Y、Gd、Tb、Sc、La及び／又はLuであり；

0.0001 < x < 0.05；

0.01 < y < 0.2

である]の組成を有する。

【効果】 高い熱負荷に対して耐性があり、短波長の可視光スペクトル領域における励起に好適である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガーネット構造： $A_3B_5O_{12}$ （式中、第二成分 B は、原子 A1 及び Ga の少なくとも 1 つを表す）を有し、Ce で活性化されており、420～490 nm の短波長の光学スペクトル領域において放出される、発光光源による励起のための発光物質において、第一成分 A が、Y、Tb、La 及び／又は Lu のグループからなる希土類金属 SE を含有するが、この場合、A の最大 5 モル%、殊に多くとも 1 モル%の割合が、プラセオジムによって置換されており、プラセオジムが第二の活性物質として、Ce とともに、式： $A_3B_5O_{12} : (Ce, Pr)$ に相応して作用することを特徴とする、発光物質。

【請求項 2】 第一成分 A が、宿主格子の非発光性成分として付加的に Gd 及び／又は Sc を含有する、請求項 1 に記載の発光物質。

【請求項 3】 第一成分 A が、主として、殊に 75 モル%以上がイットリウムによって形成されている、請求項 1 に記載の発光物質。

【請求項 4】 発光物質が、430～470 nm の領域内の光線、殊に 440～465 nm のピーク波長で励起可能である、請求項 1 に記載の発光物質。

【請求項 5】 第一成分が、Y 及び／又は Lu とともに、Tb、Sc、Gd 及び／又は La の含量、殊に Tb 0.1～20 モル%の含量を使用する、請求項 3 に記載の発光物質。

【請求項 6】 全体構造： $(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)$ 、 $(Al, Ga)_3O_{12}$ のガーネットを使用するが、この場合、SE は、Y、Sc、Tb、Gd、La 及び／又は Lu であり；2 つの活性物質 Pr 及び Ce の濃度が、 $0.00005 \leq x \leq 0.05$ ； $0.01 \leq y \leq 0.2$

の範囲内である、請求項 1 に記載の発光物質。

【請求項 7】 第二成分 B が、Al 並びに Ga を含有し、殊に In を含有する、請求項 1 に記載の発光物質。

【請求項 8】 プラセオジムの割合及び宿主格子の性質を、本質的に Pr の線が発光スペクトルの 650 nm 未満で現れ、殊に Pr の 2 つの線が 609 nm と 611 nm とで現れる、請求項 1 に記載の発光物質。

【請求項 9】 プラセオジムの割合が 0.3 モル%未満であり、殊に、Pr の 2 本の線が発光スペクトルにおいて 609 nm と 611 nm とで別々に分かれて現れるように少なく選択されている、請求項 8 に記載の発光物質。

【請求項 10】 プラセオジムの割合が、0.02 モル%を上回り、Pr 線が発光スペクトルにおいて 637 nm で現れるように高く選択されている、請求項 8 に記載の発光物質。

【請求項 11】 第一光線が、光学スペクトル領域の短波長領域で 420～490 nm の波長領域で発光するが、この場合、前記光線は、請求項 1 から 10 までのい

ずれか 1 項による 1 種、殊に 1 種のみの発光物質を用いて、部分的にか又は完全に第二の長波長の光線に変換される光源。

【請求項 12】 光線が、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項による第二の発光物質を用いて長波長の光線に変換される、請求項 11 に記載の光源。

【請求項 13】 白色発光 LED を実現するための以下の特徴：一次光線を発光する発光装置、殊に青色発光ダイオード；発光装置に接続されている波長変換装置、この場合、第一光線は、波長変換装置の中に侵入し、該波長変換装置中で第二の長波長の光線に変換されるが、この場合、該波長変換装置は、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項による少なくとも 1 種、殊に 1 種のみの発光物質を収容し、該波長変換装置は、更に封止用コンパウンドを収容しており、その中で 1 種又はそれ以上の発光物質が分散している、を有することを特徴とする、請求項 11 に記載の光源。

【請求項 14】 第一発光光線が、430～470 nm の波長領域内である、請求項 11 に記載の光源。

【請求項 15】 第一光源として、InGaP をベースとし、ピーク発光波長が 440～465 nm の領域内である青色発光ダイオードを使用する、請求項 11 に記載の発光物質。

【請求項 16】 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の発光物質を製造するための方法において、以下の処理工程：

- 酸化物の微粉碎及び注型剤の添加；
- 成形ガス中での第一の灼熱；
- 微粉碎及び篩別；
- 第二の灼熱

によって特徴付けられる、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の発光物質の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、請求項 1 の上位概念による光源用の発光物質及び該発光物質を含む光源に関するものである。この場合殊に、可視光スペクトル領域における短波長による励起のための可視光スペクトル領域の長波長領域で発光するガーネット発光物質のことである。光源としては、殊にランプ（就中、蛍光灯）又は殊に白色光が得られる LED（発光ダイオード）が適している。

【0002】

【従来の技術】国際公開番号 WO98/05078 号から、既に光源用の発光物質及び該発光物質を含む光源は公知である。この場合には、光源として、構造式 $A_3B_5O_{12}$ のガーネットが使用されており、その宿主格子は、第一成分 A として、少なくとも 1 種の希土類金属、Y、Lu、Sc、La、Gd 又は Sm からなっている。更に、第二成分 B には、Al、Ga 又は In の元素の 1 つ

が使用されている。活性物質としては、専らCeが使用されている。

【0003】国際公開番号WO97/50132号から、極めて類似した発光物質が公知である。この場合には、活性物質としては、Ce又はTbが使用されている。Ceが黄色のスペクトル領域において発光するのに対して、Tbの発光は、緑色のスペクトル領域である。両方の場合、補色原理（青色発光性光源及び黄色発光性発光物質）を、半導体構造素子を用いて白色の光の色を得るために使用している。

【0004】最終的に、欧州特許出願公開第124175号には、水銀充填材とともに複数の発光物質を含有する蛍光灯が記載されている。これらは、UV-光（254nm）あるいはまた460nmの短波長光によって励起されている。3種の発光物質は、これらが加わって白色になる（色混合）ように選択されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い熱負荷に対して耐性があり、短波長の可視光スペクトル領域における励起に好適である請求項1の上位概念による発光物質を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題は、請求項1の特徴部によって解決される。特に有利な実施態様は、従属請求項に記載されている。

【0007】詳細には、本発明によれば、発光が短波長の光学スペクトル領域で行われる光源による励起のための発光物質が記載されている。該発光物質は、ガーネット構造：A₃B₅O₁₂を有し、Ceがドーパされ、活性化されているが、この場合、第二成分Bは、Al又はGaの元素の少なくとも1つを表している。第一成分Aは、Y、Sc、Gd、Tb、La及び/又はLuのグループからなる希土類金属SEを含有しているが、この場合、Aの最大5モル%の割合が、プラセオジムによって置換されている。Prの場合に見られる濃度低下のために、就中、多くとも5モル%の割合が推奨される。多くとも1モル%の割合が特に有用である。この場合、プラセオジムは、Ceとともに第二の活性物質として、式：A₃B₅O₁₂：(Ce, Pr)に相応して作用する。

【0008】有利に、第一成分は、主として（75モル%以上）、高い収量を達成するために、イットリウム及び/又はルテニウムによって形成されている。これとともに、Tb、Sc、Gd及び/又はLaの割合も微調節のために使用することができる。特に、成分Aへの微量（0.1～20モル%）のTbの添加は、Tbが、温度低下を改善するので有利である。良好な結果は、殊にガーネット：(Y, Tb), Al₃O₁₂：(Ce, Pr)により得られる。

【0009】本発明による発光物質は、青色スペクトル領域の広い領域内で、420～490nm、殊に430

～470nmの領域内の光線によって励起可能である。特に良好な適合は、ピーク波長が440～465nmに存在する光源により達成することができる。

【0010】発光物質は、ガーネット構造：(SE_{1-x-y}, Pr_xCe_y), (Al, Ga)₃O₁₂ [式中、SEは、Y、Sc、Tb、Gd、La及び/又はLuである]を有している。双方の活性物質の濃度は、以下の範囲内：

$$0.00005 \leq x \leq 0.05;$$

$$0.01 \leq y \leq 0.2$$

で選択されねばならない。

【0011】第二成分Bは、有利にGa並びにAlを含有しており、付加的にInを含有していてもよい。

【0012】宿主結晶YAG：CeへのPrの添加は、高すぎる濃度の場合、発光効率が著しく損なわれ、他方、低すぎる濃度の場合、赤色改善の顕著な効果がもはや見られなくなるので、正確に計量しなければならぬ。Prの計量のための十分な根拠は、その発光スペクトルにおいて生じる線によりもたらされる。殊に、プラセオジムの割合及び宿主格子の性質（成分A及びBの選択）は、本質的にPrの線が発光スペクトルにおいて、650nmを下回って、殊にPrの609nmと611nmの場合の二本の線が現れるように選択されねばならない。目の感度が長い波長に向かって極めて強く低下するので、赤色の割合が、より一層短波長に選択することができる、それだけ一層視覚的に有効な効果が高まる。従って、650nmを上回り、650～700nmの領域内の波長の場合の発光によって達成される赤色の割合は、本質的に不利である。

【0013】殊に、プラセオジムの割合が、0.3モル%未満、殊にPrの二本の線が、発光スペクトルにおいて609nmと611nmとで分かれて見えるように少なく選択されねばならない。付加的に、Pr含量の適当な測定の際に、Pr線は、発光スペクトルの637nmに現れることがある。有利に、プラセオジムの割合は、0.02モル%を上回り、Pr線が、発光スペクトルにおける637nmで明らかに現れるよう高く選択されねばならない。これによって、609nmと611nmのPrの二本の別の主要線とともに、赤色スペクトル領域において付加的に協力することができる。これは、殊に、他の二本の線の少なくとも10%の協力に当たるものでなければならない。

【0014】本発明には、光学スペクトル領域の短波長の青色領域において第一の光線を発する光源も含まれるが、この場合、この光線は、上記の特殊な発光物質を用いて部分的にか又は完全に長波長の光線に変換される。殊に、第一の発光は、420～490nm、殊に430～470nmの波長領域である。有利に、第一光源としては、白色LEDを実現するために、青色発光ダイオード、殊にInGaInをベースとするLEDを使用する。

10

20

30

40

50

発光物質及び第一光源の特に良好な適合は、440～465 nmの領域内のLEDのピーク発光の領域で達成される。これは、青色LED（第一光源）と上記の特殊な発光物質との組合せによって行われる。LEDの発光によって励起され、その発光（第二光源）が、残りの変化していない青色の第一LED光に補色して白色光にする。単独のPr含有発光物質の使用の場合には、この主として、黄色で広帯域及び赤色で付加的に狭帯域で発光し（相対的に少ないPr含量）、他方で、第二の発光物質は、相対的により長い波長に変わり、相対的に高いPr含量（第一の発光物質よりもおおく、50%を上回る）を有している発光曲線を有している。殊に、第一発光物質中のPrの濃度は、609 nmと611 nmの二本のPr線のみが現れるように選択されなければならない。他方で、第二の発光物質の濃度は、付加的な線が637 nm現れ、協力するように選択されてもよい。

【0015】発光物質の製造法には、以下の処理工程：酸化物の微粉砕及び注型剤の添加；成形ガス（ H_2 と N_2 とからなる混合物）中での第一の灼熱；微粉砕及び篩別；第二の灼熱が含まれる。

【0016】本発明によれば、発光が短波長の青色スペクトル領域である光源用の、ガーネット構造： $A_3B_5O_{12}$ を有し、Ceをドーブされている発光物質を使用するが、この場合、第二成分Bは、Al及びGaの元素の少なくとも1つを表し、第一成分Aは、プラセオジムを含有している。驚異的なことに、プラセオジム（Pr）は、例えば420～490 nmの領域での青色励起の際に宿主格子（ガーネットの第一成分A）における付加的な活性物質として好適である。ドーブ物質がCeであるYAG：Ce材料のタイプのベース発光物質の通常

の発光領域は、広帯域の黄色に存在する。YAG：Ce³⁺のタイプの材料中のPr³⁺の存在によって付加的に赤色光を放つが、これによって、色彩は、より大きな範囲で制御することができ、色再現が、通常のYAG：Ce材料に比して改善される。Pr³⁺イオンが、第一の活性物質、Ce³⁺イオンによって発せられ（就中、480～500 nmの波長）、再度発せられる光を吸収するので、Pr³⁺の赤色発光は可能である。第二の驚異的な伝達メカニズムは、Ce³⁺イオンからPr³⁺イオンへの直接的なエネルギー伝達である。この場合、Ce³⁺イオンは、第二の活性物質Prのための増感剤として作用している。

【0017】白色光は、部分的には、Ga（In）N-LEDと発光物質YAG：Ceとの組合せによって得られる。この場合、Prを除いて、殊にリットリウムが、ガーネットの第一成分Aの主要成分として、単独又は希土類金属Tb、Gd、Sc、La及び／又はLuの少なくとも1つと一緒に使用することができる。

【0018】第二成分としては、Al又はGaの元素の少なくとも1つが使用される。第二成分Bは、付加的に

Inを含有していてもよい。

【0019】1つの特に有利な実施態様の場合、化学量論的構造：

$(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)$ 、 $(Al, Ga)_3O_{12}$ を有するガーネット $A_3B_5O_{12}$ ：（Ce、Pr）を使用するが、この場合、SE=Y、Gd、Sc、Tb、La及び／又はLu；

$0.00005 \leq x \leq 0.05$ ；

$0.01 \leq y \leq 0.2$ である。

【0020】この発光物質は、400～500 nm、有利に430～470 nmの間の領域内で吸収し、かつ青色光源、殊にランプ又はLEDのための光源の光線によって励起させることができる。良好な結果は、発光最大値が420～465 nmに存在する青色LEDを用いて達成される。純粋なYAG：Ceのベースとしての使用の際には、殊に440～465 nmの領域が有利であることが判明し、Lu及びGaの含量の使用の際には、420～450 nmの間のピーク波長が推奨される。

【0021】前記の発光物質は、青色LEDの発光の一部の吸収によって励起され、その発光が、LEDの残りの変化していない光線を補色して白色光にする青色LEDとガーネット発光物質との組合せに基づく白色LEDにおける使用に特に適している。

【0022】青色LEDとしては、殊にGa（In）N-LEDが適しているが、あるいはまた420～490 nmの領域内で発光する青色LEDの他の全ての製造法も適している。殊に、主要発光領域としては、効率が極めて高いので、430～470 nmが推奨される。

【0023】希土類金属SEの種類及び量の選択によって、吸収帯域及び発光帯域の状態の微調整が可能である。

【0024】発光ダイオードと関連して、就中、 $0.0005 \sim 0.01$ の間のxの範囲が適している。yの有利な範囲は、 $0.03 \sim 0.1$ である。

【0025】本発明による発光物質は、別の発光物質、就中、緑色発光性発光物質、例えば緑発光物質、例えばチオ金属酸塩（Thiometallate）との組合せ、この場合、就中、ガリウムが金属成分として該当する、並びに殊に別のYAG：Ce-発光物質との組合せ、殊に長波長領域（赤色）でより多く発光する変法にも適している。しかしながら、Pr添加が、重点に応じて赤色スペクトル領域で一層多く発光する他の発光物質の使用を過剰にすることが多いことは、特に有利である。

【0026】以下に、本発明を複数の実施例に基づいて詳細に説明する。

【0027】

【実施例】本発明による発光物質の1つの実施例は、以下の組成：

$(SE_{1-x-y}Pr_xCe_y)$ 、 $(Al, Ga)_3O_{12}$

〔式中、SEは、Y、Gd、Tb、Sc、La及び／又はLuであり；

$0.00005 \leq x \leq 0.05$ ；

$0.01 \leq y \leq 0.2$ である〕

を有している。

【0028】この発光物質は、400～500nmの領域内で吸収し、青色LEDの光線（発光最大値430～470nm）によって効率的に励起させることができる該発光物質の発光は、約550～570nmで最大値を有する黄色の広帯域と、プラセオジムに分類すべき609nm及び611nmでの付加的に先鋭な線とからなっている。Prのもう1つのより弱い線は、637nmの長波長の赤色に存在する。

【0029】図3は、純粋なYAG：Ce発光物質

(1)と、2種のPr含有発光物質(2、3)との比較を示している。数字(2)の第一の発光物質は、Prを0.1mol%含有しており、数字(3)の第二の発光物質は、Prを1mol%含有しているが、Ceの割合は、それぞれ4mol%である。高いPr含量(数字(3))の場合、濃度低下は、より低い効率によって明白に見分けがつくようになっていく。他方、Pr線の種々の部分は、スペクトル全体において明白に見分けがつく。Pr約0.5mol%の場合、この線は、637nmで僅かにのみ認められる。純粋なYAG：Ce発光物質に比して、発光した光線の一部は、Prの赤色線に入り込んでいる。

【0030】白色光用の光源の構造は、図4中に明瞭に示してある。この光源は、465nmのピーク発光波長を有し、凹部9の領域の光透過性基礎ケーシング8の中へ埋設されている第一及び第二の電気的接続2、3を有するInGaPタイプの半導体構造素子(チップ1)である。この凹部は、チップ1の青色第一光線のための反射鏡として用いられている壁面17を有している。凹部9は、注型剤5で充填されており、主要成分としてエポキシド注型樹脂(80～90質量%)及びタイプ3の発光物質顔料(15質量%未満)を含有している。他の少量部分は、就中メチルエーテル及びアエロシルの割り当てになる。この白色LEDのスペクトルは、図5中に示してある。

【0031】純粋な比較発光物質(1)を含有し、約5500Kの色温度を有するInGaP-LED(465nmでピーク発光)が、色再現性 $R_a = 75$ 及び $R_9 = -15$ を達成するのに対して、発光物質(2)を含有するLEDは、色再現性80及び+3の R_9 を達成している。

【0032】発光物質(3)が、 R_a 及び R_9 についてなお良好な値を達成しているにもかかわらず、その著し

く僅かな効率に基づき、僅かに適するにすぎない。

【0033】Pr³⁺の割合(割合x)の変化によって、黄色の帯域と赤色の線との間の強さの割合、ひいては色彩を変化させることができる。

【0034】改善された色再現性(Prを含有しながら同じベース発光物質に比して)は、xが相対的に小さい場合、殊に $x < 0.005$ である場合に既に達成されている。効率に関する良好な結果は、最大0.01まで、殊に $0.0005 < x < 0.005$ の範囲内のxの値によりもたらされる。

【0035】製造のための1つの実施例は、以下の通りである：成分

Y ₂ O ₃	32.48g
CeO ₂	2.07g
Pr ₆ O ₁₁	0.051g
Al ₂ O ₃	26.41g
BaF ₂	0.149g
H ₃ BO ₃	0.077g

を混合し、250mlのPE-広口瓶中で、直径10mmの酸化アルミニウム球150gと一緒に微粉砕する。この混合物を、蓋をしたコランダム坩堝中で、形成ガス(水素2.3容量%を含有する窒素)中1550℃で3時間灼熱させる。この灼熱物を、自動すり鉢型粉砕機中で微粉砕し、メッシュ幅53μmの篩いによって篩別する。引き続き、第二の灼熱を形成ガス(水素0.5容量%を含有する窒素)中1500℃で3時間行う。この後、第一の灼熱によるのと同様に微粉砕及び篩別する。

【0036】得られた発光物質は、(Y_{0.999}Ce_{0.001}Pr_{0.001})₂Al₂O₃に相応している。これは、強い黄色の物体色を有している。反射スペクトル及び発光スペクトルは、図1及び2として再現してある。

【図面の簡単な説明】

【図1】Pr含有ガーネット発光物質の発光スペクトルを示す図である。

【図2】Pr含有ガーネット発光物質の再発光スペクトルを示す図である。

【図3】種々のPr含量を有するCe-活性化されたガーネット発光物質の発光スペクトルを示す図である。

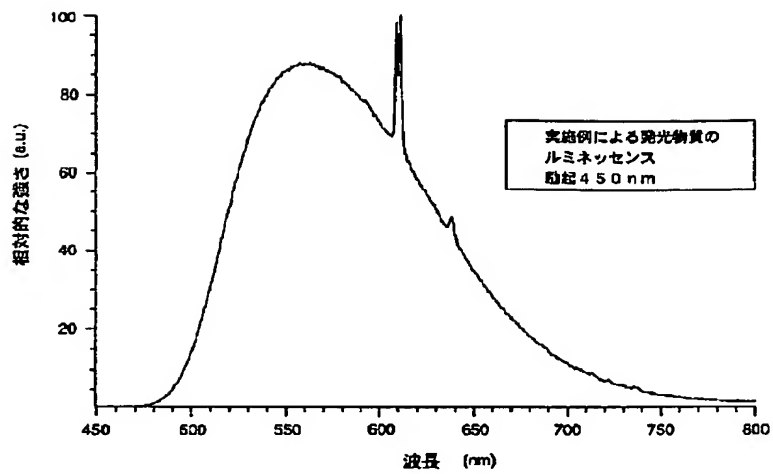
【図4】白色光のための光源として用いる半導体構造素子を示す図である。

【図5】図1の発光物質を含有する白色LEDの発光スペクトルを示す図である。

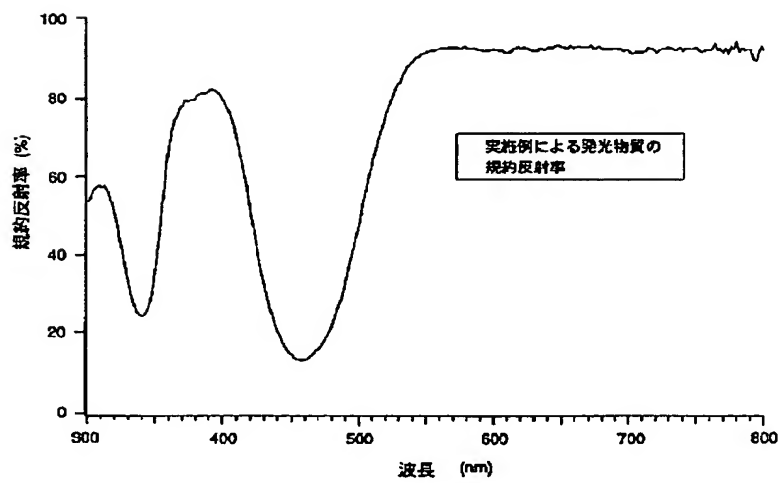
【符号の説明】

1 チップ、 2 第一の電気的接続、 3 第二の電気的接続、 5 注型剤、 8 光透過性基礎ケーシング、 9 凹部

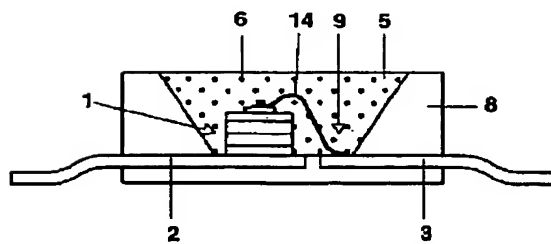
【図1】



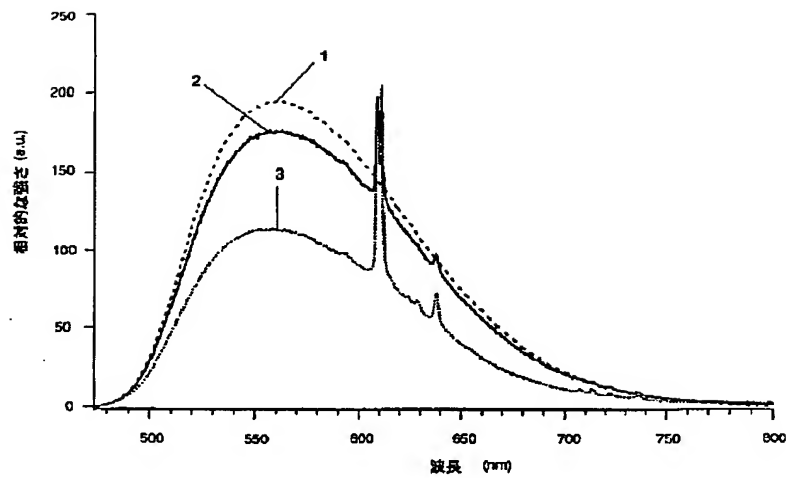
【図2】



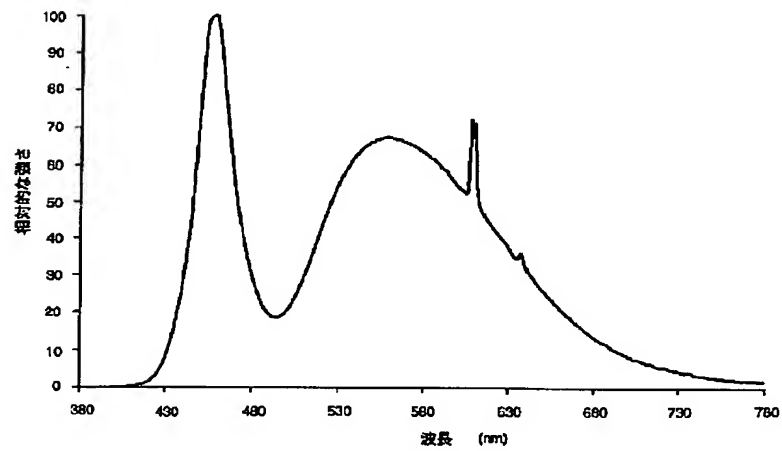
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 フランツ ツヴァシュカ
ドイツ連邦共和国 イスマニング エガー
レンダーシュトラッセ 31